

## **(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro**



A standard linear barcode is located at the bottom of the page, spanning most of the width.

**(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
28. Oktober 2004 (28.10.2004)**

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/092239 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 12/32, 73/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003269

(22) Internationales Anmeldedatum: 26. März 2004 (26.03.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 10318481.3 16. April 2003 (16.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): AMI AGROLINZ MELAMINE INTERNATIONAL GMBH [AT/AT]; St.-Peter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RÄTZSCH, Manfred [DE/AT]; Langbauernweg 4, A-4073 Wilhering (AT). BUCKA, Hartmut [DE/AT]; Nr. 125, A-4622 Eggen-dorf (AT). SCHRÖDER, Frank [DE/DE]; Borsdorfer Strasse 23, 04683 Albrechtshain (DE). PFEIFFER, Steffen [DE/AT]; Beuttlerweg 55, A-4030 Linz (AT). TAPPEINER, Günther [IT/IT]; Via delle Palme N° 3, I-10025 Legnano (MI) (IT).

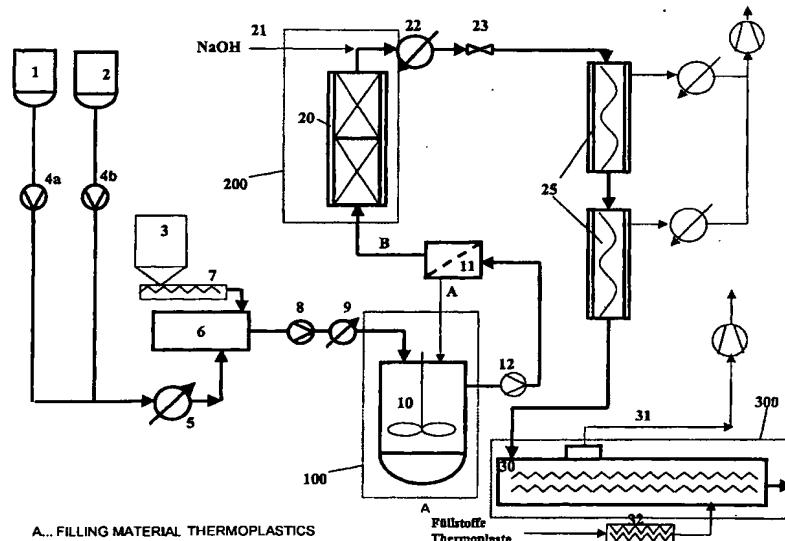
(74) Anwalt: GROSS, Felix; Maikowski & Ninnemann, Post-fach 15 09 20, 10671 Berlin (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

**(54) Title: METHOD FOR THE CONTINUOUS SYNTHESIS OF A LIQUID MELAMINE RESIN**

**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN SYNTHESE EINES MELAMINFLÜSSIGHARZES



**(57) Abstract:** The invention relates to a method for synthesising a liquid melamine resin, characterised in that: a) melamine, at least one aldehyde and at least one alcohol are fed to at least one first reactor (10) operated continuously, in particular at least one agitated tank operated continuously and are reacted together, b) the reaction product that is obtained is fed to a solid-liquid phase separation device (11), c) a solid-rich phase (A) that has been produced in the solid-liquid phase separation (11) is fed back to at least one first reactor (10) and d) a phase (B) devoid of solids that has been produced in the solid-liquid phase separation (11) is subjected to additional processing steps. The invention thus provides an efficient continuous direct synthesis method.

**(57) Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Synthese eines Melaminflüssigharzes, dadurch gekennzeichnet, dass a) mindestens einem kontinuierlichen ersten Reaktor (10), insbesondere mindestens einem kontinuierlichen Rührkessel, Melamin, mindestens ein Aldehyd und

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

**(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

## Beschreibung

Verfahren zur kontinuierlichen Synthese eines Melaminflüssigharzes

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1, eine Verwendung eines Melaminharzkondensates gemäß Anspruch 24 und Melaminerzeugnisse nach Anspruch 25.

10 10 Direktsyntheseeverfahren zur Herstellung von veretherten Melaminharzkondensaten sind bekannt.

Nach DE-OS 25 16 349 und der US-A 4,425,466 lassen sich veretherte Methylolaminotriazine durch Umsetzung von Aminotriazinen mit Formaldehyd und Alkoholen in Gegenwart von starken organischen Säuren bei 80 bis 130°C herstellen. Der Einsatz von Ionenaustauschern bei der Direktherstellung veretherter Formaldehydharze wird in der BE-A 623 888 beschrieben. Diese Verfahren waren nicht durchgehend kontinuierlich ausgelegt, 20 was aus verfahrensökonomischen Gründen eigentlich wünschenswert wäre.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein effizientes kontinuierliches Direktsyntheseeverfahren zu schaffen.

25 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

30 30 Erfindungsgemäß wird

a) in einer kontinuierlichen ersten Reaktionsstufe, die insbesondere mindestens einen Rührkessel aufweist, Melamin, mindestens ein Aldehyd und mindestens ein Alkohol zugeführt und 35 in ihr umgesetzt,

b) das Reaktionsgemisch, insbesondere eine Suspension zur

Trennung in eine feststofffreie Phase und eine feststoffarme Phase einer Fest-Flüssig-Phasentrennvorrichtung zugeführt,

c) die nach der Fest-Flüssig-Phasentrennung vorliegende

5 feststofffreie Phase in die erste Reaktionsstufe zurückgeführt und

d) die nach der Fest-Flüssig-Phasentrennung vorliegende feststoffarme Phase weiteren Verarbeitungsschritten zugeführt,

10 insbesondere in eine zweite Reaktionsstufe gefördert und dort weiter umgesetzt.

Dabei ist es vorteilhaft, wenn die festsstofffreie Phase reich an nicht gelöstem Melamin ist.

15

In vorteilhafter Weise wird das Reaktionsprodukt als Suspension von einem Überlauf eines Reaktors der ersten Reaktionsstufe, insbesondere des letzten Reaktors der ersten Reaktionsstufe abgezogen und in die Fest-Flüssig-

20 Phasentrennvorrichtung gefördert.

Damit ist es möglich, diesen Teilschritt eines vollständigen Direktsyntheseverfahrens kontinuierlich zu betreiben, wobei durch den stetigen Abzug des Reaktionsproduktes und der Rückführung der feststofffreien Phase ein gleichmäßiger Reaktionsfortschritt erreichbar ist.

Mit Vorteil ist die Fest-Flüssig-Phasentrennvorrichtung als Hydrozyklon, als Zentrifuge, insbesondere als Tellerzentrifuge oder als Filter ausgebildet.

30 Bevorzugt wird für die Reaktion im ersten Reaktor eine Lösung von Formaldehyd (37%-ig) in Wasser und Methanol verwendet.

35

Ferner ist es vorteilhaft, vor der ersten Reaktionsstufe die Reaktanten in einem kontinuierlichen Mischer homogen vorzumi-

schen.

Vorteilhafterweise findet die Reaktion in mindestens einem ersten Reaktor bei Temperaturen zwischen 70 und 140°C und 5 bei einem Druck zwischen 2 und 30 bar statt.

Mit Vorteil wird die feststoffarme Phase nach der Fest-Flüssig-Phasentrennvorrichtung einer kontinuierlichen zweiten Reaktionsstufe, insbesondere mit mindestens einem Rohrreaktor 10 zur weiteren Veretherung zugeführt. Vorteilhafterweise wird die Umsetzung in der zweiten Reaktionsstufe unter sauren Bedingungen, insbesondere bei einem pH-Wert zwischen 5 und 6, durchgeführt.

15 Besonders vorteilhaft ist der Einsatz von heterogenen sauren Katalysatoren wie z.B. sauren Ionenaustauschern. Geeignete Ionenaustauscher sind beispielsweise Ionenaustauscher auf Basis von chlormethylierten und mit Trimethylolamin aminierten Styren- Divinylbenzen-Copolymeren oder auf Basis von sulfo- 20 nierten Styren-Divinylbenzen-Copolymeren.

Auch ist es vorteilhaft, wenn dem Reaktionsgemisch vor der zweiten Reaktionsstufe homogene Katalysatoren zugemischt werden.

25 Für eine gute radiale Durchmischung in der zweiten Reaktionsstufe ist es vorteilhaft, wenn mindestens ein Reaktor der zweiten Reaktionsstufe Mischelemente, insbesondere statische Mischer und / oder Füllkörper aufweist.

30 Es ist vorteilhaft, wenn das Reaktionsprodukt der zweiten Reaktionsstufe auf einen pH-Wert von mehr als 9 eingestellt wird, insbesondere durch Zudosierung von Natronlauge.

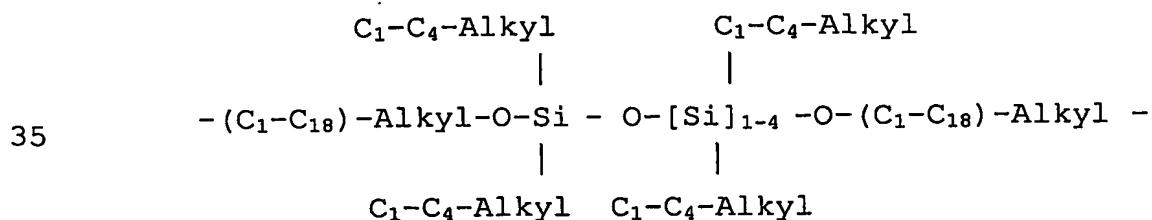
35 Das Reaktionsprodukt der zweiten Reaktionsstufe wird in mindestens einem Verdampfungsschritt aufkonzentriert.

Durch vollständige Abspaltung von Formaldehyd und teilweiser Kondensation wird das praktisch lösungsmittelfreie flüssige Melaminharzvorkondensat vorteilhafterweise in einer dritten 5 Reaktionstufe modifiziert. Die dritte Reaktionsstufe ist vorzugsweise als kontinuierlicher Mischer, insbesondere als Kneter ausgeführt.

Dabei werden dem Melaminharzvorkondensat gegebenenfalls vor, 10 während und/oder nach dem Aufkonzentrieren  $C_4 - C_{18}$ -Alkohole, Diole vom Typ HO-R-OH und / oder vierwertige Alkohole auf der Basis von Erythrit zugesetzt werden und diese in der dritten Reaktionsstufe mit dem aufkonzentrierten Melaminharzvorkondensat vorzugsweise in einem Mischer, insbesondere einem 15 Kneter umgesetzt wird.

Vorteilhafterweise ist mindestens ein Diol vom Typ HO-R-OH mit Molmassen von 62 bis 20000 oder eine Mischung von mindestens zwei Diolen vom Typ HO-R-OH mit Molmassen von 62 bis 20000 eingesetzt werden, wobei der Substituent R eine der 20 folgendem Strukturen aufweisen kann

$C_2 - C_{18}$ -Alkylen,  
 $-CH(CH_3) - CH_2 - O - (C_2 - C_{12}) - Alkylen - O - CH_2 - CH(CH_3) -$ ,  
 $-CH(CH_3) - CH_2 - O - (C_2 - C_{12}) - Arylen - O - CH_2 - CH(CH_3) -$ ,  
 $- (CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CO)_x - (CH_2 - CHR)_y -$   
25  $- [CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2]_n -$ ,  
 $- [CH_2 - CH(CH_3) - O - CH_2 - CH(CH_3)]_n -$ ,  
 $- [O - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2]_n -$ ,  
 $- [(CH_2)_{2-8} - O - CO - (C_6 - C_{14}) - Arylen - CO - O - (CH_2)_{2-8}]_n -$ ,  
 $- [(CH_2)_{2-8} - O - CO - (C_2 - C_{12}) - Alkylen - CO - O - (CH_2)_{2-8}]_n -$ ,  
30 wobei  $n = 1$  bis 200;  $x = 5$  bis 15;



-Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs

5  $-\left[(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r\right]-$ ,

bei denen

10  $X = -\left\{ (CH_2)_{2-8}-O-CO-(C_6-C_{14})-Arylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}\right\}-$

oder

$-\left\{ (CH_2)_{2-8}-O-CO-(C_2-C_{12})-Alkylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}\right\}-$ ;

15  $C_1-C_4-Alkyl \quad C_1-C_4-Alkyl$

|

|

$Y = -\left\{ (C_6-C_{14})-Arylen-CO-O-\left(\{Si-O-[Si-O]_y-CO-(C_6-C_{14})Arylen\}-\right.\right.$

|

|

20  $C_1-C_4-Alkyl \quad C_1-C_4-Alkyl$

oder

25  $C_1-C_4-Alkyl \quad C_1-C_4-Alkyl$

|

|

$-\left\{ O-CO-(C_2-C_{12})-Alkylen-CO-O-\left(\{Si-O-[Si-O]_y-CO-(C_2-C_{12})Alkylen-CO\}-\right.\right.$

|

|

30  $C_1-C_4-Alkyl \quad C_1-C_4-Alkyl;$

wobei  $r = 1$  bis  $70$ ;  $s = 1$  bis  $70$  und  $y = 3$  bis  $50$  bedeuten;

35

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs

35  $C_1-C_4-Alkyl \quad C_1-C_4-Alkyl$

|

|

$-CH_2-CHR'_{2-8}-O-\left(\{Si-O-[Si-O]_y\}-CHR'_{2-8}-CH_2-\right.$

|

|

$C_1-C_4-Alkyl \quad C_1-C_4-Alkyl$

wobei  $R'_2 = H$ ;  $C_1-C_4$ -Alkyl und  $y = 3$  bis  $50$  bedeuten;

5

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ

2-Amino-4,6-di-( $C_2-C_4$ )-alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen

10 - Phenolethersequenzen auf Basis zweiseitiger Phenole und  $C_2-C_8$ -Diolen vom Typ

- ( $C_2-C_8$ )-Alkylen-O-( $C_6-C_{18}$ )-Arylen-O-( $C_2-C_8$ )-Alkylen-Sequenzen

bedeutet.

Beispiele für Diole vom Typ  $HO-R_1-OH$ , wobei  $R_1 = C_2-C_{18}$ -Alkylen bedeuten, sind Ethylenglykol, Butandiol, Oktandiol, Dodekandiol und Oktadekandiol.

Beispiele für Diole vom Typ  $HO-R_2-OH$ , wobei

$R_2 = -[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n-$  und  $n = 1-200$  ist, sind Polyethylenglykole mit Molmassen von 500 bis 5000.

20 Beispiele für Diole vom Typ  $HO-R_3-OH$ , wobei

$R_3 = -[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n-$  und  $n = 1-200$  ist, sind Polypropylenglykole mit Molmassen von 500 bis 5000.

Beispiele für Diole vom Typ  $HO-R_4-OH$ , wobei

25  $R_4 = -[O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2]_n-$  und  $n = 1-200$  ist, sind Polytetrahydrofurane mit Molmassen von 500 bis 5000.

Beispiele für Diole vom Typ  $HO-R_5-OH$ , wobei

5  $R_5 = -[(CH_2)_{2-8}-O-CO-(C_6-C_{14})-Arylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-$  und  $n = 1-200$  ist, sind Ester und Polyester auf Basis gesättigter Dicarbonsäuren, wie Terephthalsäure, Isophthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure und Diolen wie Ethylenglykol, Butandiol, Neopentylglykol und/oder Hexandiol. Als Ester wird Bis(hydroxyethyl)terephthalat bevorzugt.

10 Beispiele für Diole vom Typ  $HO-R_6-OH$ , wobei  $R_6 = -[(CH_2)_{2-8}-O-CO-(C_2-C_{12})-Alkylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-$  und  $n = 1-200$  ist, sind Polyester auf Basis gesättigter Dicarbonsäuren wie Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure, ungesättigter Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itakonsäure und Diolen wie Ethylenglykol, Butandiol, Neopentylglykol und/oder Hexandiol.

15 Beispiele für Diole vom Typ  $HO-R_7-OH$ , wobei

$R_7 =$  Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

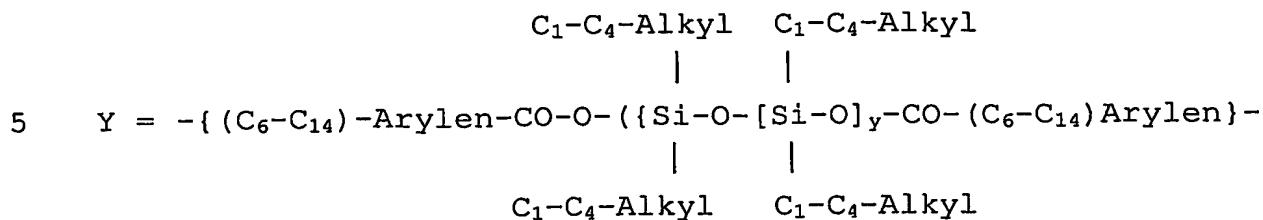
20 
$$\begin{array}{c} C_1-C_4-Alkyl & C_1-C_4-Alkyl \\ | & | \\ -(C_1-C_{18})-Alkyl-O-Si & -O-[Si]_{1-4}-O-(C_1-C_{18})-Alkyl - \\ | & | \\ C_1-C_4-Alkyl & C_1-C_4-Alkyl \end{array}$$

25 bedeuteten, sind 1,3-Bis(hydroxybutyl)tetramethyldisiloxan und 1,3- Bis(hydroxyoctyl)tetraethyldisiloxan.

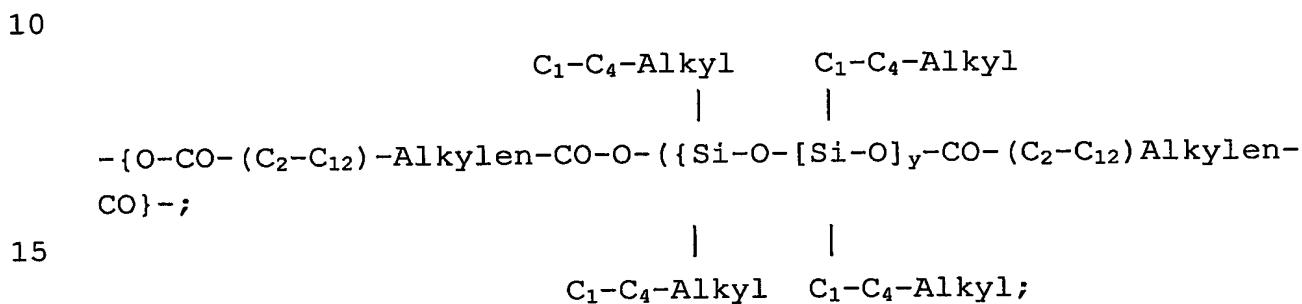
Beispiele für Polyestersequenzen mit Siloxangruppen enthaltende Diole vom Typ  $HO-R_8-OH$ , wobei

$R_8 = -[(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r]-$ ,  
bei denen

30  $X = -\{(CH_2)_{2-8}-O-CO-(C_6-C_{14})-Arylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}\}-$   
oder  
 $-\{(CH_2)_{2-8}-O-CO-(C_2-C_{12})-Alkylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}\}-$ ;

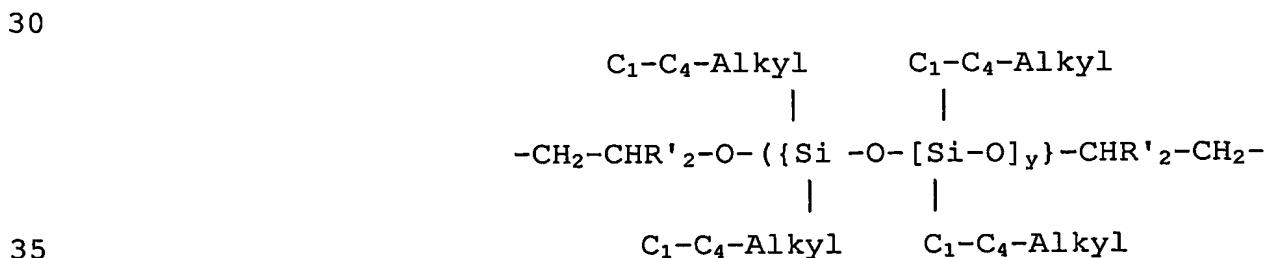


oder



wobei  $r = 1$  bis  $70$ ;  $s = 1$  bis  $70$  und  $y = 3$  bis  $50$  bedeuten,  
 sind Hydroxylendgruppen enthaltende Polyester auf Basis aro-  
 20 matischer  $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Arylen-dicarbonsäuren, wie Terephthalsäure  
 oder Naphthalindicarbonsäure, aliphatische  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -  
 Alkylen dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Maleinsäure oder Pime-  
 linsäure. Diolen wie Ethylenglykol, Butandiol, Neopentylgly-  
 kol oder Hexandiol und Siloxanen wie Hexamethyldisiloxan oder  
 25  $\alpha, \omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxan.

Beispiele für Siloxangruppen enthaltende Polyetherdiole  
 $\text{HO-R}_9\text{-OH}$ , bei denen  $\text{R}_9$  Polyethersequenzen des Typs



wobei  $R'_2 = H$ ;  $C_1-C_4$ -Alkyl und  $y = 3$  bis 50 bedeuten; sind Polyetherdiole auf Basis von Siloxanen wie Hexamethyldisiloxan oder  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxan und Alkylenoxiden, wie Ethylenoxid oder Propylenoxid.

5 Beispiele für Diole auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ

2-Amino-4,6-bis(hydroxy- $(C_2-C_4)$ -alkylenamino)-1,3,5-triazin

sind Diole auf Basis Melamin und Ethylenoxid oder Propylenoxid.

10 Beispiele für Phenoletherdiole auf Basis zweiseitiger Phenole und  $C_2-C_8$  Diolen vom Typ Bis(hydroxy- $(C_2-C_8)$  - Alkylen-O-)  $(C_6-C_{18})$ -Arylen sind Ethylenoxidaddukte oder Propylenoxid-addukte an Diphenylopropan.

Neben Diolen als mehrwertige Alkohole können beim Direktsyntheseverfahren ebenfalls dreiwertige Alkohole wie Glycerin oder vierwertige Alkohole auf der Basis von Erythrit oder deren Mischungen mit zweiseitigen Alkoholen eingesetzt werden.

15 Erfolgt der Zusatz von  $C_4-C_{18}$ -Alkoholen und/oder Diolen vom Typ HO-R-OH vor der ersten Verdampferstufe und/oder vor der zweiten Verdampferstufe, so werden zur Homogenisierung der Komponenten vor den Verdampferstufen Mischstrecken installiert.

20 Vorteilhafterweise sind die veretherten Melaminharzkondensate Mischungen mit mittleren Molmassen von 500 bis 2500 aus Tris(methoxymethylamino)triazin und dessen höhermolekularen Oligomeren sind.

Bevorzugt werden zwei Verdampfungsschritte durchgeführt. Beispielsweise wird das veretherte Melaminharzvorkondensat nach Einstellung eines pH-Wertes von weniger als 10 in einer ersten Verdampferstufe zur Abtrennung des Wasser-Methanol-

5 Gemischs bei Temperaturen zwischen 80 und 130°C und bei einem Druck zwischen 0,1 und 1,0 bar bis zu einem Feststoffanteil an verethertem Melaminharzvorkondensat von 65 Massen-% bis 85 Massen-% eingeengt und in einer zweiten Verdampferstufe zur Erzielung eines Feststoffanteils an verethertem Melaminharzvorkondensat von 95 bis 99,9 Massen-% bei 90 bis 150°C  
10 und 0,1 bis 1 bar eingeengt.

Vor und / oder während des Aufkonzentrierens, das heißt vor der ersten und / oder vor der zweiten Verdampferstufe und/oder nach dem Aufkonzentrieren, das heißt vor dem dritten  
15 Reaktionsschritt können dem Melaminharzvorkondensat C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohole, Diole vom Typ HO-R-OH und / oder vierwertige Alkohole auf der Basis von Erythrit zugesetzt werden. Dabei betragen die Molmassen der Diole bevorzugt 62 bis 20000.

Vor und / oder während des Aufkonzentrierens, das heißt vor  
20 der ersten und / oder vor der zweiten Verdampferstufe und/oder nach dem Aufkonzentrieren, das heißt vor dem dritten Reaktionsschritt können dem Melaminharzvorkondensat in Alkoholen oder Wasser gelöste Säuren und/oder Säureanhydride zugegeben werden.

25 Durch vollständige Abspaltung von Formaldehyd und teilweiser Kondensation wird das praktisch lösungsmittelfreie flüssige Melaminharzvorkondensat in einer dritten Reaktionstufe modifiziert und gegebenenfalls mit Alkoholen und/oder Diolen umgesetzt.

30 Die dritte Reaktionsstufe wird vorteilhaft in einem kontinuierlichen Kneter durchgeführt. Die Reaktionszeit im Kneter beträgt etwa 2 bis 12 min, die Reaktionstemperatur beträgt

180°C bis 280°C. Im Kneter erfolgt die Entfernung niedermolekularer Reaktionsprodukte durch Entgasung, das veretherte Melaminharzkondensat wird anschließend ausgetragen und granuliert.

5

Dabei ist es möglich, in den kontinuierlichen Kneter zusätzlich bis zu 75 Massen-% Füllstoffe und/oder Verstärkungsfasern, weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, sowie bis zu 2 Massen-%, jeweils bezogen auf die veretherten Melaminharzkondensate, Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe zuzugeben.

15 Als kontinuierliche Kneter können in der dritten Reaktionsstufe Doppelschneckenextruder eingesetzt werden, die sowohl nach der Einzugszone als auch nach der Reaktionszone Entgasungszonen besitzen. Solche Doppelschneckenextruder können ein Verhältnis L/D = 36-60 mit gleich- oder gegenläufiger 20 Schneckenanordnung aufweisen.

Grundsätzlich sind als Kneter auch andere, sich mindestens teilweise selbst reinigende, kontinuierlich arbeitende, für die Verarbeitung hochviskoser Medien geeignete Maschinen mit 25 Vakuumentgasung verwendbar (z.B. Buss co Kneter, Einschneckenextruder, Extruder in Kaskadenanordnung, Ein- oder Zweiwellenlenknetmaschinen des Typs LIST ORP; CRP, Discotherm etc.).

Zur Abtrennung von Inhomogenitäten kann die Schmelze mit einer Zahnradpumpe in einen Schmelzefilter gefördert werden. 30 Die Überführung der Schmelze in Granulatpartikel kann in Granulatoren oder in Pastillierungsanlagen durch Dosierung der Schmelze über eine Aufgabevorrichtung auf ein kontinuierliches Stahlband und Kühlung und Verfestigung der abgelegten 35 Pastillen erfolgen.

Beispiele für geeignete Füllstoffe, die beim Direktsynthese-  
verfahren in den kontinuierlichen Kneter dosiert werden kön-  
nen, sind:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , Bariumsulfat, Calciumcarbonat,  
Glaskugeln, Kieselerde, Glimmer, Quarzmehl, Schiefermehl,

5 Mikrohohlkugeln, Russ, Talkum, Gesteinsmehl, Holzmehl, Cellu-  
losepulver und/oder Schalen- und Kernmehle, wie Erdnusscha-  
lenmehl oder Olivenkernmehl. Bevorzugt werden als Füllstoffe  
Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Kaolinit,  
Muskovit, Hectorit, Fluorhectorit, Kanemit, Revdit, Gruman-  
tit, Ilerit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Lapo-  
nit, Taneolit, Vermiculit, Halloysit, Volkonskoit, Magadit,  
Rectorit, Kenyait, Sauconit, Borfluorphlogopite und/ oder  
synthetische Smectite.

Beispiele für geeignete Verstärkungsfasern, die beim Direkt-  
syntheseeverfahren in den kontinuierlichen Kneter dosiert wer-  
den können, sind anorganische Fasern, insbesondere Glasfasern  
und/oder Kohlenstofffasern, Naturfasern, insbesondere Cellu-  
losefasern wie Flachs, Jute, Kenaf und Holzfasern, und/oder  
Kunststofffasern, insbesondere Fasern aus Polyacrylnitril,  
20 Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polypropylen, Polyester-  
und/oder Polyamiden.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere,  
die beim Direktsyntheseeverfahren in den kontinuierlichen Kne-  
25 ter dosiert werden können, sind teilverseifte Ethylen-  
Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Butylacryl-Acrylsäure-  
Copolymere, Ethylen-Hydroxy-ethylacrylat-Copolymere oder E-  
thylen-Butylacrylat-Glycidylmethacrylat-Copolymere.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Maleinsäureanhydrid-  
30 Copolymere, die beim Direktsyntheseeverfahren in den kontinu-  
ierlichen Kneter dosiert werden können, sind  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Olefin-  
Maleinsäureanhydrid-Copolymere oder Copolymere aus Maleinsä-  
ureanhydrid und  $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ -Vinylaromaten.

Beispiele für die  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Olefin-Komponenten, die in den Ma-  
35 leinsäureanhydrid-Copolymeren enthalten sein können, sind E-

thylen, Propylen, Buten-1, Isobuten, Diisobuten, Hexen-1, Octen-1, Hepten-1, Penten-1, 3-Methylbuten-1, 4-Methylpenten-1, Methylethyl-penten-1, Ethylpenten-1, Ethylhexen-1, Octadecen-1 und 5,6-Dimethylnorbornen.

5

Beispiele für die C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Vinylaromaten-Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthaltenen sein können, sind Styren,  $\alpha$ -Methylstyren, Dimethylstyren, Isopropenylstyren, p-Methylstyren und Vinylbiphenyl.

10

Beispiele für modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, die beim Direktsyntheseeverfahren in den kontinuierlichen Kneter dosiert werden können, sind partiell oder vollständig veresterte, amidierte bzw. imidierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere.

15

Besonders geeignet sind modifizierte Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Olefinen bzw. C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Vinylaromaten mit einem Molverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 9 und Molmassen-Gewichtsmitteln von 5000 bis 500000, die mit Ammoniak, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Monoalkylaminen, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-aromatischen Monoaminen, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Monoaminoalkoholen, monoaminierten Poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylen)oxiden einer Molmasse von 400 bis 3000, und/oder monoveretherten Poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylen)oxiden einer Molmasse von 100 bis 10000 umgesetzt worden sind, wobei das Molverhältnis der Anhydridgruppen am Copolymeren zu Ammoniak, Aminogruppen C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Monoalkylamine, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-aromatische Monoamine, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Monoaminoalkohole bzw. monoaminiertes Poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylen)oxid und/oder Hydroxygruppen Poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylen)oxid 1 : 1 bis 20 : 1 beträgt.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Poly(meth)acrylate, die beim Direktsyntheseeverfahren in den kontinuierlichen Kneter dosiert werden können, sind Copolymere auf Basis von funktionellen ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren, wie Acrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Glycidylacrylat, Methacrylsäure,

re, Hydroxybutylmethacrylat oder Glycidylmethacrylat und nichtfunktionellen ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren, wie Ethylacrylat, Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat Ethylacrylat und/oder Butylmethacrylat und/oder C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-5 Vinylaromaten. Bevorzugt werden Copolymere auf Basis Methacrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Methylmethacrylat und Styren.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyamide, die beim Direktsyntheseeverfahren in den kontinuierlichen Kneter dosiert werden können, sind Polyamid-6, Polyamid-6,6, Polyamide-10, Polyamid-11, Polyamid-12, Polyaminoamide aus Polycarbonsäuren und Polyalkylenaminen sowie die entsprechenden methoxylierten Polyamide.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyester, die beim Direktsyntheseeverfahren in den kontinuierlichen Kneter dosiert werden können, sind Polyester mit Molmassen von 2000 bis 15000 aus gesättigten Dicarbonsäuren wie Phthalsäure, Isophthalsäure, Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure, ungesättigten Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itakonsäure und Diolen wie Ethylenglykol, Butandiol, Neopentylglykol und/oder Hexandiol. Bevorzugt werden verzweigte Polyester auf Basis von Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Isophthalsäure und Azelainsäure.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyurethane, die beim Direktsyntheseeverfahren in den kontinuierlichen Kneter dosiert werden können, sind unvernetzte Polyurethane auf Basis von Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Butandiisocyanat und/oder Hexandiisocyanat als Diisocyanatkomponenten und Butandiol, Hexandiol und/oder Polyalkylenglykole als Diolkomponenten mit Molmassen von 200 bis 30000.

Beispiele für geeignete Stabilisatoren und UV-Absorber, die beim Direktsyntheseeverfahren in den kontinuierlichen Kneter dosiert werden können, sind Piperidinderivate, Benzophenonde-

ivate, Benzotriazolderivate, Triazinderivate und/oder Benzo-furanonderivate.

Beispiele für geeignete Hilfsstoffe, die beim Direktsynthese-verfahren in den kontinuierlichen Kneter dosiert werden kön-nen, sind latente Härter wie Ammoniumsulfat und/oder Ammoni-umchlorid und/oder Verarbeitungshilfsmittel wie Calciumstea-rat, Magnesiumstearat und/oder Wachs.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ve-retherten Melaminharzkondensate sind bevorzugt zur Schmelze-verarbeitung, insbesondere als Schmelzkleber und zur Herstel-lung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgussteilen, Fasern, Beschichtungen und Schaumstoffen oder zur Verarbeitung aus Lösung oder Dispersion als Adhesiv, Imprägnierharz, Lackharz oder Laminierharz oder zur Herstellung von Schäumen, Mikro-kapseln oder Fasern, geeignet.

Der besondere Vorteil der nach dem Direktsyntheseverfahren hergestellten veretherten Melaminharzkondensate mit mittleren Molmassen von 500 bis 50000 besteht darin, dass sie auf Grund der höheren Schmelzviskosität gegenüber üblichen Triazinderi-vatvorkondensaten wie Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten nach Schmelzeverarbeitungsverfahren wie Thermoplaste verarbeitet werden können und Härte und Flexibilität der daraus herge-stellten Erzeugnisse in einem breiten Eigenschaftsbereich einstellbar sind.

Der Anteil an flüchtigen Spaltprodukten während der Aushär-tung der nach dem Direktsyntheseverfahren hergestellten ver-etherten Melaminharzkondensate während der Ausformung der Schmelze zum Erzeugnis ist gegenüber üblichen Formmassen auf Basis von niedrigmolekularen Aminoplast-Vorkondensaten dras-tisch reduziert. Dadurch lassen sich aus den veretherten Melaminharzkondensaten bei kurzen Taktzeiten rissfreie Er-zeugnisse herstellen.

Bevorzugte Einsatzgebiete der nach dem Direktsyntheseeverfahren hergestellten veretherten Melaminharzkondensate sind Schmelzkleber sowie die Herstellung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgussteilen, Fasern und Schaumstoffen.

- 5 Die nach dem Direktsyntheseeverfahren hergestellten veretherten Melaminharzkondensate, insofern sie keine Füllstoffe oder weitere reaktive Polymere enthalten, sind in polaren Lösungsmitteln vom Typ C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkohole, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid in Konzentrationen bis 60 Massen-% löslich.
- 10 Die Lösungen oder Dispersionen sind als Adhesiv, Imprägniermittel, Lackharz- oder Laminierharzrezeptur oder zur Herstellung von Schäumen, Mikrokapseln oder Fasern geeignet. Die Vorteile der Lösungen bzw. Dispersionen der nach dem Direktsyntheseeverfahren hergestellten veretherten Melaminharzkondensate gegenüber üblichen Triazinharz-Vorkondensaten bestehen in der höheren Viskosität und den daraus resultierenden besseren Verlaufseigenschaften oder höheren Festigkeiten nicht ausgehärterter Zwischenprodukte bei der Faser- oder Schaumherstellung.
- 15
- 20 Die Aufgabe wird auch durch Melaminharzerzeugnisse gelöst, die unter Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten veretherten Melaminharzkondensate hergestellt werden.
- 25 Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die Figuren der Zeichnungen an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert. Es zeigt:
  - 30 Fig. 1 ein Fließbild einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Im Folgenden wird schematisch eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen kontinuierlichen Direktsyntheseeverfahrens beschrieben. Im vorliegenden Beispiel werden drei Reaktionsstufen 100, 200, 300 verwendet.

Als Edukte dienen im hier dargestellten Beispiel Melamin, Formaldehyd und Methanol. Alternativ können auch andere Aldehyde und Alkohole verwendet werden.

5

Aus einem Vorlagebehälter für Methanol 1 und einem Vorlagebehälter für die wässrige 37 %-ige Formaldehydlösung 2 werden die Edukte über Dosierpumpen 4a, 4b einem kontinuierlichen Mischer 6 für Feststoffe (insbesondere Pulver) und Flüssigkeiten zugeführt. Beide Edukte werden dabei in einem ersten Vorwärmer 5 vorgewärmt.

Aus einem Vorlagebehälter für Melamin 3 wird Melamin kontinuierlich mit einer Feststoffdosievorrichtung 7 dem Feststoffeingang des Mischers 6 zugeführt. Der Mischer 6 sorgt dafür, dass eine homogene Suspension aus Methanol, Formaldehyd und Wasser entsteht.

Eine Druckerhöhungspumpe 8 fördert diese Suspension über einen zweiten Vorwärmer 9 zur ersten Reaktionsstufe 100, die als kontinuierlicher Rührreaktor 10 ausgebildet ist. In diesem ersten Reaktor 10 wird Melamin bei Temperaturen zwischen 70 und 140 °C und einem Druck zwischen 2 und 30 bar mit den anderen Edukten umgesetzt. Kontinuierliche Rührkessel zeichnen sich durch eine besonders gute Durchmischung des Reaktorinhalts aus, da die verwendeten Rührer auf die Eigenschaften der Reaktionsedukte und -produkte eingestellt werden können. Dabei kann statt einem Rührreaktor grundsätzlich auch eine Reaktorkaskade aus mehr als einem kontinuierlichen Rührkessel verwendet werden.

Das im ersten Reaktor 10 enthaltene heterogene Reaktionsprodukt ist eine Suspension, die im Folgenden in eine feststoffreiche Phase A und eine praktisch feststofffreie Phase B (Klarlösung) getrennt wird.

Aus einem hier nicht dargestellten Überlauf des ersten Reaktors 10 wird die Suspension mit einer zweiten Pumpe 12 abgezogen und einer Fest-Flüssig-Phasentrennvorrichtung 11 zugeführt. Im vorliegenden Ausführungsbeispiel ist Fest-Flüssig-  
5 Phasentrennvorrichtung als Querstromfilter ausgebildet. Alternativ können aber auch Zentrifugen, insbesondere Teller-  
zentrifugen oder Hydrozyklone als Fest-Flüssig-  
Phasentrennvorrichtung 11 verwendet werden. Grundsätzlich ist  
10 es auch hier möglich, die Fest-Flüssig-Phasentrennvorrichtung 11 mehrstufig (Hydrozyklon) auszubilden.

Das nicht gelöste Melamin und / oder die nicht gelösten Melaminreaktionsprodukte bilden die feststoffreiche Phase A, die in den ersten Reaktor 10 zurückgeführt wird.  
15 Die feststoffarme Phase B wird als Klarlösung zur weiteren Umsetzung einem zweiten Reaktor 20 der zweiten Reaktionsstufe 200 zugeführt, der als Rohrreaktor ausgebildet ist. Grundsätzlich kann auch die zweite Reaktionsstufe aus mehr als ei-  
20 nem Reaktorbehälter bestehen.

Im zweiten Reaktor 20 wird die Harzlösung vererhert und weiter methyliert. Zur Verbesserung der Durchmischung im zweiten Reaktor 20 verfügt dieser über statische Mischer und /  
25 oder Füllkörper. Die Umsetzung (Veretherung, weitere Methylierung) erfolgt in der zweiten Reaktionsstufe unter sauren Bedingungen, bei einem pH-Wert zwischen 5 und 6.

Dem homogenen Reaktionsprodukt (Melaminharzvorkondensat) des zweiten Reaktors 20 wird am Ausgang der zweiten Reaktionsstufe zur Einstellung eines pH-Wertes von größer als 9 eine NaOH Lösung zudosiert 21. Über einen Wärmeübertrager 22 zur Abkühlung des Melaminharzvorkondensates und ein Drosselventil 23 wird das Melaminharzvorkondensat einer Verdampfungsstufe 25  
35 zugeführt.

Diese Verdampferstufe 25 kann aus einem oder mehreren Verdampfern bestehen, wobei als Verdampfer Fallfilmverdampfer, Rotationsverdampfer oder auch andere Verdampferbauarten eingesetzt werden können.

5

Anschließend wird das aufkonzentrierte Melaminharzvorkondensat der dritten Reaktionsstufe 300 mit einem für die Umsetzung hochviskoser Produkte geeigneten Reaktor 30 zugeführt, der hier als kontinuierlicher Kneter ausgebildet ist. Mit einer Seitendosierung 32 wird der Schmelze ein Additiv zugegeben. Ferner weist der Kneter 30 einen Abzug 31 für leichtflüchtige Reaktionsprodukte auf.

Die Erfindung beschränkt sich in ihrer Ausführung nicht auf die vorstehend angegebenen bevorzugten Ausführungsbeispiele. Vielmehr ist eine Anzahl von Varianten denkbar, die von dem erfindungsgemäßen Verfahren auch bei grundsätzlich anders gearteten Ausführungen Gebrauch machen.

15  
20

## Bezugszeichenliste

1       Vorlagebehälter für Methanol  
5       2       Vorlagebehälter für Formaldehyd  
3       Vorlagebehälter für Melamin.  
4a, b    Dosierpumpen  
5       erster Vorwärmer  
6       Mischer  
10      7       Feststoffdosiervorrichtung  
8       Druckerhöhungspumpe  
9       zweiter Vorwärmer  
10      10      erster Reaktor  
15      11      Fest-Flüssig-Phasentrennvorrichtung  
12      Kreislaufpumpe  
20      20      zweiter Reaktor (Rohrreaktor)  
21      NaOH Dosierung  
20      22      Produktkühler  
23      Entspannungsventil  
25      Verdampfer (zweistufig)  
30      30      dritter Reaktor (Mischer, Kneter)  
25      31      Entfernung leichtflüchtiger Reaktionsprodukte  
32      Feststoffzugabe (Füllstoffe, Thermoplaste)  
30      100     erste Reaktionsstufe  
200     zweite Reaktionsstufe  
30      300     dritte Reaktionsstufe  
A       feststoffreiche Phase  
B       feststoffarme   Phase       (klare     Reaktionslösung)

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Synthese eines Melaminflüssigharzes,

5

dadurch gekennzeichnet, dass

a) in einer kontinuierlichen ersten Reaktionsstufe (100), die inbesondere mindestens einen Rührkessel aufweist, Melamin, 10 mindestens ein Aldehyd und mindestens ein Alkohol zugeführt und in ihr umgesetzt wird,

15 b) das Reaktionsgemisch, inbesondere eine Suspension, zur Trennung in eine feststofffreie Phase (A) und in eine feststoffarme Phase (B) einer Fest-Flüssig-Phasentrennvorrichtung (11) zugeführt wird,

20 c) die nach der Fest-Flüssig-Phasentrennung vorliegende feststofffreie Phase (A) in die erste Reaktionsstufe (100) zurückgeführt wird und

25 d) die nach der Fest-Flüssig-Phasentrennung vorliegende feststoffarme Phase (B) weiteren Verarbeitungsschritten zugeführt wird, insbesondere in eine zweite Reaktionsstufe (200) gefördert und dort weiter umgesetzt wird.

30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die feststofffreie Phase (A) reich an nicht gelöstem Melamin ist.

35

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsprodukt als Suspension von einem Überlauf eines Reaktors der ersten Reaktionsstufe (100), insbesondere des letzten Reaktors der ersten Reaktionsstufe (100) abgezogen und in die Fest-Flüssig-Phasentrennvorrichtung (11) gefördert wird.

4. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Fest-Flüssig-Phasentrennvorrichtung (11) als Hydrozyklon, als Zentrifuge, insbesondere als Tellerzentrifuge oder als Filter ausgebildet ist.

5. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Alkohol Methanol und mindestens ein Aldehyd eine Lösung von Formaldehyd (37%-ig) in Wasser und Methanol verwendet wird.

10 6. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass vor der ersten Reaktionsstufe (100) die Reaktanten in einem kontinuierlichen Mischer (6) homogen vorgemischt werden.

15 7. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in mindestens einem Reaktor (10) der ersten Reaktionsstufe (100) bei Temperaturen zwischen 70 und 140°C und bei einem Druck zwischen 2 und 30 bar stattfindet.

20 8. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die feststoffarme Phase (B) nach der Fest-Flüssig-Phasentrennvorrichtung (11) mindestens einer kontinuierlichen zweiten Reaktionsstufe (200), insbesondere mit mindestens einem Rohrreaktor zur weiteren Veretherung zugeführt wird.

25 30 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in der zweiten Reaktionsstufe (200) unter sauren Bedingungen, insbesondere bei einem pH-Wert zwischen 5 und 6 durchgeführt wird.

35 10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Reaktionsstufe (200) in Gegen-

wart von heterogenen sauren Katalysatoren wie z. B. sauren Ionenaustauschern durchgeführt wird.

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 10,

5 dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Reaktor (20) der zweiten Reaktionsstufe (200) Mischelemente, insbesondere statische Mischer und / oder Füllkörper aufweist.

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 11,

10 dadurch gekennzeichnet, dass dem Reaktionsgemisch vor der zweiten Reaktionsstufe (200) homogene Katalysatoren zugemischt werden.

13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 12,

15 dadurch gekennzeichnet, dass nach der zweiten Reaktionsstufe (200) ein pH-Wert von mehr als 9 eingestellt wird, insbesondere durch Zudosierung (21) von Natronlauge.

14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 13,

20 dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsprodukt mindestens eines zweiten Reaktors (20) in alkoholischer Lösung in mindestens einem Verdampfungsschritt (25) aufkonzentriert wird, wobei dem Melaminharzvorkondensat vor, während und/oder nach dem Aufkonzentrieren C<sub>4</sub> -C<sub>18</sub> -Alkohole, Diole 25 vom Typ HO-R-OH und / oder vierwertige Alkohole auf der Basis von Erythrit zugesetzt werden und in einer dritten Reaktionsstufe (300) das aufkonzentrierte Melaminharzvorkondensat mit einem Mischer (30), insbesondere einem Kneter umgesetzt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Diol vom Typ HO-R-OH mit Molmassen von 62 bis 20000 oder eine Mischung von mindestens 5 zwei Diolen vom Typ HO-R-OH mit Molmassen von 62 bis 20000 eingesetzt werden, wobei der Substituent R eine der folgendem Strukturen aufweisen kann

### C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylen,

-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O-(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylen-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-,

10  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{(C}_2\text{-C}_{12}\text{)}-\text{Arylen}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,

$$- (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO})_x - (\text{CH}_2 - \text{CHR})_y -$$

$$-[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2]_n-,$$

$$- [\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)]_n - ,$$

$$- [O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2]_n -,$$

15  $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-(C_6-C_{14})-Arylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-,$   
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-(C_2-C_{12})-Alkylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-,$

wobei  $n = 1$  bis 200;  $x = 5$  bis 15;

1

- (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) -Alkyl -O -Si - O -[Si] <sub>1-4</sub> -O - (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) -Alkyl -

1 2

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl

25 -Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs  
- [ (X)<sub>r</sub>-O-CO- (Y)<sub>s</sub>-CO-O- (X)<sub>r</sub> ] - ,  
bei denen

- { (CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>-O-CO-(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylen-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub> } -;

35 
$$Y = -\{ (C_6-C_{14})-Arlylen-CO-O- (\{Si-O-[Si-O]_y-CO-(C_6-C_{14})Arlylen\}-$$
  

$$| \quad |$$
  

$$C_1-C_4-Alkyl \quad C_1-C_4-Alkyl$$

oder

5

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl      C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl

|      |

-{O-CO-(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylen-CO-O-({Si-O-[Si-O]<sub>y</sub>-CO-(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylen-CO})}-;

|      |

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl      C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

10

wobei r = 1 bis 70; s = 1 bis 70 und y = 3 bis 50 bedeuten;

15

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl      C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl

|      |

-CH<sub>2</sub>-CHR'<sub>2</sub>-O-({Si-O-[Si-O]<sub>y</sub>-CHR'<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-}

|      |

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl      C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl

20

25

wobei R'<sub>2</sub> = H; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und y = 3 bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ

2-Amino-4,6-di-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen

30

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiseitiger Phenole und C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Diolen vom Typ

-(C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylen-O-(C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)-Arylen-O-(C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylen-Sequenzen

bedeutet.

16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass die veretherten Melaminharzkondensate Mischungen mit mittleren Molmassen von 500 bis 2500 aus Tris(methoxymethylamino)triazin und dessen höhermolekularen Oligomeren sind.

17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass vor und / oder während des Aufkonzentrierens, das heißt vor der ersten und / oder vor der zweiten Verdampferstufe und/oder nach dem Aufkonzentrieren, das heißt vor der zweiten Reaktionsstufe (200) dem Melaminharzvorkondensat in Alkoholen oder Wasser gelöste Säuren und/oder Säureanhydride zugegeben werden.

18. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das nach der Verdampfung erhaltene aufkonzentrierte Melaminharzvorkondensat eine Konzentration von 95 bis 99 Gew-% aufweist.

19. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Verdampfung der niedermolekularen Komponenten zweistufig erfolgt.

20. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Kneter (30) als ein sich mindestens teilweise selbst reinigender, kontinuierlich arbeitender Extruder mit Vakuumentgasung ausgebildet ist.

21. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass als Kneter (30) ein Doppelschneckenextruder mit Entgasungszonen verwendet wird.

30

22. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass im kontinuierlichen Kneter (30) zusätzlich bis zu 75 Massen-% Füllstoffe und/oder Verstärkungsfasern, weitere reaktive Polymere vom Typ Ethy-

len-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, sowie bis zu 2 Massen-%, jeweils bezogen auf die veretherten Melaminharzkondensate, 5 Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe eingearbeitet werden.

23. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Melaminharzkondensat nach einer dritten Reaktionsstufe (300) ausgetragen und 10 granuliert wird.

24. Verwendung von veretherten Melaminharzkondensaten, hergestellt nach einem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 24 zur Schmelzeverarbeitung, insbesondere als Schmelzkleber und zur Herstellung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgussteilen, Fasern, Beschichtungen und Schaumstoffen, oder zur Verarbeitung aus Lösung oder Dispersion als Adhesiv, Imprägnierharz, Lackharz oder Laminierharz oder zur 15 Herstellung von Schäumen, Mikrokapseln oder Fasern.

25. Melaminharzerzeugnisse, hergestellt durch ein mit einem Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 20 bis 23 veretherten Melaminharzkondensat.

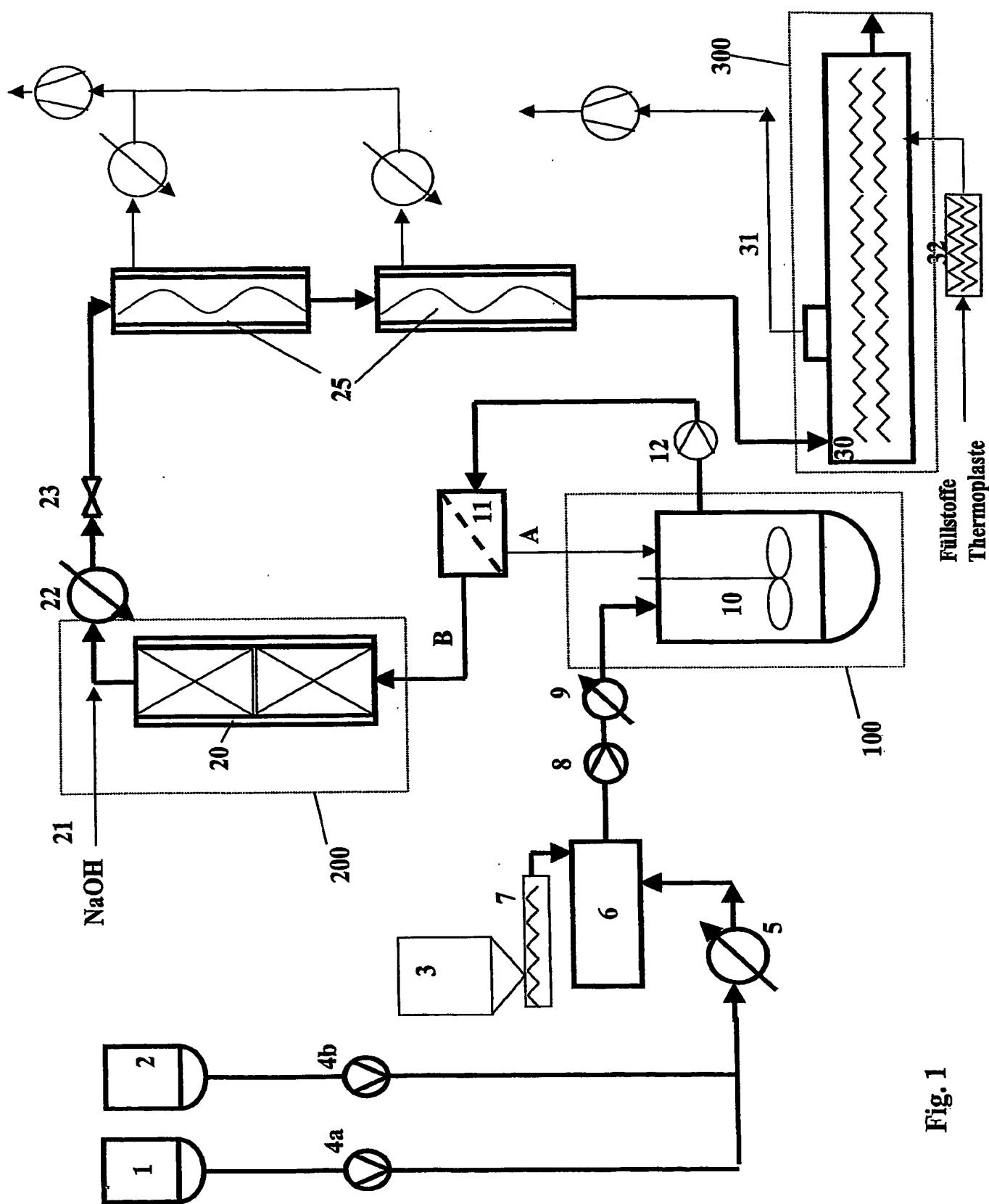


Fig. 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/003269

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08G12/32 C08G73/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 25 16 349 A (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG) 28 October 1976 (1976-10-28) cited in the application	24, 25
A	page 2, line 12 – page 3, line 16 page 8, line 13 – line 21 claim 1	1
X	EP 0 062 179 A (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG) 13 October 1982 (1982-10-13) examples 1-11 claims	24, 25
P, X	WO 03/106558 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH ; BREITENEDER PETER (AT); KALTENBACHER SASCHA (A) 24 December 2003 (2003-12-24) claims	24, 25



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- °A° document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- °E° earlier document but published on or after the international filing date
- °L° document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- °O° document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- °P° document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- °T° later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- °X° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- °Y° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- °&° document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

22 July 2004

Date of mailing of the International search report

09/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL – 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

West, N

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003269

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 2516349	A	28-10-1976	DE 2516349 A1 AT 350793 B AT 273476 A BE 840747 A1 CA 1040634 A1 CH 608497 A5 ES 447079 A1 FR 2307806 A1 GB 1501787 A IT 1062093 B JP 51143687 A NL 7603807 A SE 430334 B SE 7604212 A US 4081426 A YU 94976 A1	28-10-1976 25-06-1979 15-11-1978 14-10-1976 17-10-1978 15-01-1979 16-06-1977 12-11-1976 22-02-1978 25-06-1983 10-12-1976 19-10-1976 07-11-1983 16-10-1976 28-03-1978 31-05-1982
EP 0062179	A	13-10-1982	DE 3111936 A1 EP 0062179 A1 ES 8305803 A1 JP 57171748 A US 4430380 A ZA 8202057 A	07-10-1982 13-10-1982 16-07-1983 22-10-1982 07-02-1984 23-02-1983
WO 03106558	A	24-12-2003	AT 411761 B AT 411686 B AT 9022002 A WO 03106558 A1 AT 9052002 A	25-05-2004 26-04-2004 15-10-2003 24-12-2003 15-09-2003

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003269

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08G12/32 C08G73/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 25 16 349 A (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG) 28. Oktober 1976 (1976-10-28) in der Anmeldung erwähnt	24, 25
A	Seite 2, Zeile 12 – Seite 3, Zeile 16 Seite 8, Zeile 13 – Zeile 21 Anspruch 1	1
X	EP 0 062 179 A (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG) 13. Oktober 1982 (1982-10-13) Beispiele 1-11 Ansprüche	24, 25
P, X	WO 03/106558 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH ; BREITENEDER PETER (AT); KALTENBACHER SASCHA (A) 24. Dezember 2003 (2003-12-24) Ansprüche	24, 25



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>a</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*V\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*W\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

22. Juli 2004

Anmeldedatum des Internationalen Recherchenberichts

09/08/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL – 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

West, N

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003269

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 2516349	A	28-10-1976	DE	2516349 A1		28-10-1976
			AT	350793 B		25-06-1979
			AT	273476 A		15-11-1978
			BE	840747 A1		14-10-1976
			CA	1040634 A1		17-10-1978
			CH	608497 A5		15-01-1979
			ES	447079 A1		16-06-1977
			FR	2307806 A1		12-11-1976
			GB	1501787 A		22-02-1978
			IT	1062093 B		25-06-1983
			JP	51143687 A		10-12-1976
			NL	7603807 A		19-10-1976
			SE	430334 B		07-11-1983
			SE	7604212 A		16-10-1976
			US	4081426 A		28-03-1978
			YU	94976 A1		31-05-1982
EP 0062179	A	13-10-1982	DE	3111936 A1		07-10-1982
			EP	0062179 A1		13-10-1982
			ES	8305803 A1		16-07-1983
			JP	57171748 A		22-10-1982
			US	4430380 A		07-02-1984
			ZA	8202057 A		23-02-1983
WO 03106558	A	24-12-2003	AT	411761 B		25-05-2004
			AT	411686 B		26-04-2004
			AT	9022002 A		15-10-2003
			WO	03106558 A1		24-12-2003
			AT	9052002 A		15-09-2003